

4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 01-142002

(43) Date of publication of application : 02.06.1989

(51) Int. CI.

B22F 1/00

*"A" Publication
of JP 6-89365 B2*

C22C 38/00

C22C 38/00

C22C 38/12

(21) Application number : 62-299486

(71) Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22) Date of filing : 27.11.1987

(72) Inventor : OTA JUNICHI

OGURA KUNIYAKI

TAKAGI SHIGEAKI

(54) ALLOY STEEL POWDER FOR POWDER METALLURGY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain alloy steel powder for powder metallurgy, which is simply possible to manufacture a sintered body having high density by specifying composition of Mo, W and Fe and composition of particle size in the powder.

CONSTITUTION: The alloy steel for powder metallurgy having alloy composing of one or two kinds of 1.5W2.0wt.% Mo, 3.0W20% W and containing in the range of $1.5 < \text{Mo} + \text{W} < 20\%$ and the balance Fe with inevitable impurities and further $\leq 250 \mu\text{m}$ and $\geq 15\%$ of $10\text{W}44 \mu\text{m}$, 5W20% of $100\text{W}250 \mu\text{m}$ particle size, is prepared. Further, the fine particle having under size of $250 \mu\text{m}$ is not used as raw material powder. The above alloy steel powder can be manufactured as the high density sintered body without coating surface of the powder green compact. This alloy steel powder is obtd. by adjusting the particle size after reducing, annealing and pulverizing the pre-alloyed steel powder having the prescribed composition manufactured by water atomizing method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-89365

(24) (44)公告日 平成6年(1994)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	厅内整理番号	F I	技術表示箇所
B 22 F 1/00	T			
	U			
C 22 C 38/00	3 0 1 Z			
	3 0 2 Z			
	38/12			

発明の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願昭62-299486

(22)出願日 昭和62年(1987)11月27日

(65)公開番号 特開平1-142002

(43)公開日 平成1年(1989)6月2日

(71)出願人 99999999

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72)発明者 太田 純一

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 小倉 邦明

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(72)発明者 高城 重彰

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74)代理人 弁理士 松下 義勝 (外1名)

審査官 三崎 仁

(54)【発明の名称】粉末冶金用アトマイズ予合金鋼粉

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%でMo:1.5~20%若しくはW:3.0~20%を含むか、MoならびにWは含量で
 $1.5 < Mo + W < 20\%$
 の条件で含み、残部がFeおよび不可避的不純物とからなって、粉末粒径が $250\mu m$ 以下であって、なかでも、粉末粒径 $10\sim 44\mu m$ を15%以上を含み、粉末粒径 $100\sim 250\mu m$ を5~20%含有して成ることを特徴とする粉末冶金用アトマイズ予合金鋼粉。

【発明の詳細な説明】

<発明の目的>

産業上の利用分野

本発明は粉末冶金用アトマイズ予合金鋼粉に係り、詳しくは、高密度の焼結材料が得られるアトマイズ予合金鋼粉に係る。

従来の技術

近年、粉末冶金法による焼結部品の製造は著しい伸びを示し、焼結部品の適用範囲が広がりつつある。しかし、焼結合金には気孔が存在し、この気孔が機械的諸性質に悪影響を及ぼす欠点があった。このため、焼結合金の焼結密度はできるだけ高いことが必要で、鉄系焼結材料では $7.6 g/cm^3$ (密度比96%) 程度以上が望まれている。一方、強度レベルを向上させるために合金元素を添加し、固溶強化による特性改善も行なわれている。合金元素の添加方法としては予め、溶鋼時に添加する予合金法が最も均質な固溶状態を作ることができ、良好な特性が得られるが、反面、合金元素の固溶硬化によって圧縮性の低下を招くことになる。

そこで、圧縮性改良の試みとして、例えば、特公昭45-9649号公報に開示されているように、内部の純鉄粉の圧

縮性を保つつつ鉄粉表面だけに合金成分を拡散付着させる方法が示されている。しかし、鉄粉表面に拡散付着した合金元素を基地鉄中に十分固溶させ、均質な合金を得るために、高温焼結や長時間焼結を行なう必要があり、製造プロセスに大きな制約を受けるという難点がある。

一方、焼結体や焼結前の成形体の高密度化手段をみると、熱間静水圧法（以下、HIP法という。）が提案され、一般化されている。この方法では粉末の成形体や焼結体等の多孔質体に等方的に静水圧を加えるために、成形体や多孔質体の表面を緻密質な材料で被覆する必要がある。このため、特開昭56-090901号公報に開示されているように目的形状をした耐熱容器中に粉末を充填したり、粉末成形体をガラス質で覆った後、この成形体を静水圧で加圧し、緻密質体を得ている。

なお、この方法では粉末充填や表面被覆に容器や被覆材を用いたために、加圧処理前で装入や封入や封入する工程と加圧処理後、除去する工程を要し、製造工程が複雑になるばかりでなく、経済上の問題点も抱えている。

のことから、表面被覆を必要としないHIP法として、米国特許第4591482号（1986年5月27日）に開示される方法がある。これによると、微粒の金属粉を圧粉した成形体を焼結後に静水圧で加圧するものである。

この方法によって高密度化するときには、表面被覆を行なわないため、焼結体の気孔を閉塞化する必要がある。このためには、静水圧による加圧時に過度的に高い温度を加え、表面に被覆層を形成する必要があり、製造条件の厳密な管理やコントロールを行なうという製造上の難点がある。更に、使える粉末が325メッシュ以下で好ましくは10ミクロン以下で要求され、組成も限定されることがある、汎用性に乏しいという欠点がつきまと。発明が解決しようとする問題点

本発明はこれらの問題点の解決を目的とし、具体的には、予め合金化された溶鋼をアトマイズ法により粉末化した予合金粉末であるにも拘らず、微粉末のみでなく、比較的多量に粗粉末を含んで粒度が適正に調整されているために、高密度の焼結体が製造できる粉末冶金用アトマイズ予合金鋼粉を提供する。

＜発明の構成＞

問題点を解決するための手段ならびにその作用

すなわち、本発明に係るアトマイズ予合金鋼粉は、重量%でMo:1.5~20%若しくはW:3.0~20%を含むか、MoならびにWは含量で

1.5<Mo+W<20%

の条件で含み、残部がFeおよび不可避的不純物とからなって、粉末粒径が250μm以下であって、なかでも、粉末粒径10~44μmを15%以上を含み、粉末粒径100~250μmを5~20%含有して成ることを特徴とする。

すなわち、本発明に係る合金鋼粉は、Mo又はWを含むか、MoならびにWを含むMo-W-Fe系の予合金粉であつ

て、静水圧を利用したHIP法により高密度焼結体を得ることができる原料粉である。

特に、HIP処理下で生ずる高密度化について、焼結体の空孔に対する閉空孔の割合を90%以上とするために、拡散の早いα相形成元素（フェライトフォーマー）を添加し、その上で成分の範囲ならびに粒度構成を定め、予合金粉末特有の高硬度を利用して密度を達成する。

また、本発明に係る合金鋼粉は低~高合金に属し、溶融後にアトマイズにより衝撃粉碎して粉末化した所謂アトマイズ粉である。

したがって、製造過程から明らかのように、粉自体の中には気孔はほとんどないが、主に焼結体全体の中で粉末同志が合体して気孔が生じる。

このところは、予合金鋼粉の粒度や、MoおよびWの添加量などを最適条件に組み合わせ、本発明を完成した。

以下、順次に、本発明に係る鋼粉について説明する。

まず、MoあるいはW、またはMoおよびWを含ませる。

すなわち、FeはFe单味でα→γ変態点を有し、通常の焼結温度である1000~1350°Cではγ相である。ところが、γ相のFeの自己拡散速度はα相の拡散速度に比較してかなり遅いため、焼結に長時間を必要とする。そのため、密度上昇が鈍く、気孔の閉塞化が進行しないことになる。

そこで、合金元素を添加することによって、Feの変態を押さえ、α相単相とすることが必要である。

すなわち、鉄中に固溶し、α相を形成するフェライトフォーマーとしての機能を有する元素には、Mo、Al、Cr、Si、P、Sn、Ti、V、W、Zrなどがある。これらの元素のうち、MoあるいはW、またはMoおよびWを含ませると、次の通りの効果が達成できる。

酸素との親和力が比較的弱く、安価な水アトマイズ法で製造した場合も、その水アトマイズ時における酸化ガス還元等によって容易に還元することができ、かつ、鉄中の固溶した時に鋼粉の焼入性を高め、また、焼入材の焼戻し抵抗を高める。

次に、以上のMoまたはWなどの合金元素は予合金法で添加する。

添加方法には純鉄粉に添加元素粉末を混合して調整する、所謂混粉法や純鉄粉の表面に拡散付着させる部分拡散法がある。しかし、いずれも合金元素が通常の焼結によって鉄基地中に拡散し、完全に均質な合金化の状態は得られない。さらに、このことが合金元素の不均一性による熱処理材の寸法変化や組織の不安定を招くことになる。

これら添加方法に比較して溶鋼の段階で添加元素を合金化して合金鋼粉とした場合、熱処理歪が減少して、合金元素の均質な焼結体組織が得られるという利点があり、本発明では予合金法で添加した。

次に、合金元素のうち、Mo量は1.5~20重量%（以下、単に%で示す。）添加し、その理由を示す。

Moは前述のように α 相を出現させて焼結を促進し、気孔の閉塞化を進めるために、添加する。

1.5%未満では予合金鋼粉で焼結時に α 相単一相を形成し難く、他方20%を越えるとFe中に過剰にMoが固溶するために、固溶硬化の程度が非常に大きくなり、圧粉密度の低下が著しく、焼結によっても密度上昇が得られない。

これらのこととは次の実験によって確かめられた。

すなわち、Moを鉄粉に均質に固溶させ、Moを1.0～25.0%含有する予合金粉末を水アトマイズ法により作製し、これを成形、焼結後、水銀ポロシメーターを用いて閉気孔率を求めた。

その結果、Moが1.5%未満では α 相単相にならず、90%以上の閉気孔率が得られなかつた。閉気孔率とは焼結体に存在する気孔のうち、外部と通じない気孔の体積分率を表したもので、閉気孔の割合が増すほど、加圧ガス雰囲気下で焼結すると、気孔の除去される体積が増し、高密度の達成するためには有効となる。すなわち、粉末成形体を容器に封入しなくとも、また、表面を緻密質材で覆わなくても、加圧焼結を行なうことによって気孔を消滅させることができとなるのである。

一方、Moが20%を越える場合は合金成分による鋼粉の固溶硬化のために圧粉密度が低下し、焼結体は高密度にならないため、90%以上の閉気孔率が得られなかつた。統いて、加圧処理を行ない焼結密度を測定すると90%以上の閉気孔率を有する焼結体では焼結体に残る気孔の90%以上が除去され、99%以上の高密度焼結体が得られた。

以上の理由からMo量を1.5～20%とした。

次に、W量を3.0～20%とした理由を示す。

WはMoと同様にフェライトフォーマーである。しかし、3.0%以下では焼結時に α 相の形成が困難となり、20%以上では予合金鋼粉が硬化しすぎるために、圧縮性を阻害し、圧粉密度の低下が著しく、焼結によっても高密度、すなわち、気孔の閉塞化が進まない。これらのこととはMoの場合と同様にして確認した。

次に、Mo、Wはこれらを併せて添加し、MoおよびWによって同等あるいはそれ以上の効果も達成できる。

この場合、MoおよびWの合計量が1.5%未満では α 相の形成が損なわれ、少なくとも1.5%以上必要である。

MoとWの合計量を20%以内に制限した場合には鉄中に合金元素が固溶して圧縮性を劣化する程度を最小限に抑えることができるので、Mo+Wは1.5～20%の範囲とした。

以上のようにMo、Wを添加するほか、アトマイズ予金粉の粒度は、10～44 μ mの粒子を15%以上、100～250 μ mの粒子を5～20%含むよう調整する。

一般に、予合金鋼粉は合金元素の固溶硬化によって圧縮性が阻害され、このところが大きい欠点を云われている。

しかし、100～250 μ mの比較的粗粒を5～20%含ませることによって、圧粉密度を向上させることが可能となる。一方、10～44 μ mの微粒を15%以上含ませる。これによって、焼結時に緻密化を促進させ、閉気孔の形成が容易となる。

これらのこととは以下の実験によって確認された。

すなわち、水アトマイズ法によってMo:1.5～20%、W:0.7～10%含有した予合金鋼粉をつくり、これを還元、焼鈍後、解碎し、粒度調節を行ない、100～250 μ mの粗粒粉を0～25%、10～44 μ mの微粉を18%含む各種鋼粉を調整した。

これら鋼粉を用いて、成形、焼結し、その後、閉気孔率を求めたところ、次の通りの結果が得られた。

100～250 μ mの粗粒粉が5%未満の場合、通常知られるように、予合金鋼粉は圧縮性が劣るという結果であった。これに対し、粗粒粉が5%以上、つまり、5～20%含む鋼粉では圧縮性が改善されて高圧粉密度が得られた。その後の焼結によっても、微粉が18%含むところから、圧粉体では微粉によって緻密化が進行し、気孔の閉塞化が進み、閉気孔率は90%以上となった。これを加圧焼結すると、99%以上の高密度、焼結体が得られた。

一方、25%を越える粗粒を含んだ鋼粉を用いた焼結体中には粗大な気孔が残留し、微粒の焼結性に優れる微粉が18%も含まれているのにも拘らず、閉気孔率は上昇せず、統いて行なった加圧処理によっても気孔が除去されない。このため、99%以上の高密度が得られなかつた。また、全体としての粒度は250 μ m以下とする必要がある。これをこえると、焼結密度が低下すると共に、焼結後の表面粗度が増加する。このため、製品の粒度構成として100～250 μ mの粒子を5～20%、10～44 μ mの粒子を15%以上の範囲にする。

実施例

以下、実施例によって具体的に説明する。

(実施例1～4)

水アトマイズ法によって、Moの含有量が1.8、5.0、11.0、18.0%の実施例1～4および1.0、25.0%の比較例1および2の予合金鋼粉を作製した。その後、H₂雰囲気で1000℃×25分還元し解碎した後、800℃×20分、H₂雰囲気中で焼鈍処理を行ない、解碎時に粒度を調節して100～250 μ mの粒子を12%、10～44 μ mの粒子を18%含む粉末を作製した。これにステアリン酸亜鉛を1%添加混合し、7ton/cm²の圧力で直径11.3mm、高さ11.3mmの圧粉体を成形後、これを600℃で1時間脱ろうし、乾燥水素中で1250℃で1時間焼結した。その後、焼結体を静水圧によるHIP加圧装置に装入し、Arガス、100気圧で1300℃、1時間の加圧焼結を行なった。焼結体の開気孔体積を水銀ポロシメーターを用いて測定し、閉気孔の体積分率(すなわち、閉気孔率)を求めた。また、加圧処理後の焼結体密度をアルキメデス法によって求め、これらの結果を第1表に示す。

第一表

	組成			開気孔率 (%)	加圧焼結後の密度比 (%)
	Mo量 (%)	100~250 μm粒子 (%)	10~44 μm粒子 (%)		
実施例 1	1.8	12	18	90	99.5
〃 2	5.0	12	18	91	99.6
〃 3	11.0	12	18	93	99.7
〃 4	18.0	12	18	93	99.7
比較例 1	1.0	12	18	28	94.8
〃 2	25.0	12	18	34	95.2

第1表からMoの添加量によって閉気孔率が変化し、 α 相量はMo量に強く依存していることがわかる。すなわち、実施例1～4は α 相の出現によって緻密化が容易に促進され、気孔の閉塞化が進み、閉気孔率が極めて高い、90%以上を達成した。

その結果、閉気孔は加圧処理によってほぼ完全に消滅し、加圧焼結後の密度は99%以上となり、良好な緻密質体が得られた。これに反して比較例1はMo量が少ないので α 相の出現が不充分となり、焼結が十分進まず、閉気孔率が28%と低いために加圧焼結後の密度が上昇しなかった。

また、比較例2はMo量が多いのにも拘らず、その量が過剰であるため、かえって、固溶硬化性が高く鋼粉の圧縮性が悪化し、圧粉密度が低いものであった。すなわち、気孔体積が大きく焼結後でも気孔の残留が目立った。そのため、加圧後の焼結体は低密度となつたと考えられる。

(実施例5～7)

水アトマイズ法によってMo含有量が5%の予合金鋼粉を作製後、実施例1と同様な還元処理を施し、解碎時に100~250μmの粗粒を0~25%、10~44μmの微粒を10~70%含む粉末を作製した。実施例1～4と同様な方法で成形、焼結し、加圧処理を施した。焼結体の閉気孔率と加圧処理後の密度を測定した結果を第2表に示す。

第二表

	組成			開気孔率 (%)	加圧焼結後の密度比 (%)
	Mo量 (%)	100~250 μm粒子 (%)	10~44 μm粒子 (%)		
実施例 5	5.0	5	18	90	99.5
〃 6	5.0	12	18	91	99.6
〃 7	5.0	12	70	91	99.5

	組成			開気孔率 (%)	加圧焼結後の密度比 (%)
	Mo量 (%)	100~250 μm粒子 (%)	10~44 μm粒子 (%)		
比較例 3	5.0	0	18	41	95.0
〃 4	5.0	12	10	45	95.1
〃 5	5.0	25	25	45	95.9

第2表から実施例5～7は100~250μmの粗粒を5～20%、10~44μmを18～70%含むことによって、圧縮性の劣化を防ぎかつ焼結性を良好に保つことが可能となり、閉気孔率90%以上の極めて高い値が得られ、その後の加圧焼結では、閉気孔がつぶされ99%以上の高密度が得られた。

比較例3は100~250μmの粗粒粉が全く無いので、圧粉密度が低下し、焼結後も密度の上昇がみられなかった。そのため、気孔は外部と通じており、閉気孔率が50%以下で加圧処理を施しても99%以上の高密度は得られなかった。

また、比較例4は粗粒が12%含まれているが、10~44μmの微粉が15%未満であるため、焼結密度の増加が得られず、十分な閉気孔率にならなかった。

比較例5は100~250μmの粗粒粉が25%と過剰にあるため、成形時に形成される粗大な気孔が焼結によっても収縮せずに残る。従って、閉気孔率が50%以下で加圧処理に有効な閉気孔率は得られなかった。

(実施例8～10)

水アトマイズ法によってWの含有量が3.5、10.0、18.0%の実施例7～9、1.0、25.0%の比較例6および7の予合金鋼粉を作製した後、H₂雰囲気で1000°C×30分還元し解碎した後、800°C×20分、H₂雰囲気中で焼鈍処理を施した。解碎時に粒度を調節することによって177～250μmの粗粒を12%、10~44μmの微粉を18%含む粉末を作製した。

実施例1～4と同様な方法で成形焼結後、焼結体の閉気孔率を求めた。続いて加圧処理を行ない、加圧焼結体の密度を求めた結果を第3表に示す。

第 3 表

	組成			開気孔率 (%)	加圧焼結後の密度比 (%)
	W量 (%)	100~250 μm粒子 (%)	10~44 μm粒子 (%)		
実施例 8	3.5	12	18	94	99.5
〃 9	10.0	12	18	95	99.6
〃 10	18.0	12	18	95	99.8
比較例 6	1.0	12	18	42	95.5
〃 7	25.0	12	18	44	95.8

第3表からわかるように、実施例8～10は α 相を出現させるW量、すなわち、3.5、10.0、18.0%のW添加は気孔の閉塞化に極めて有効である。その結果、加圧処理によって気孔が消滅し、99.5%以上の高密度が得られた。比較例6はW量が少なく α 相量が少なかったため、緻密化が進まず、気孔の42%が閉塞したに過ぎなかった。従って、加圧処理を施しても95%の密度で焼結体には残留気孔がみられた。

比較例7はW量が25%と多く、Fe-W化合物を形成し易くなり、焼結の促進が妨げられたことによって気孔が閉塞化しなかった。従って、加圧処理を施しても95.8%の密度で、緻密質な焼結体は得られなかった。

(実施例11、12)

実施例9で用いたW含有量が10%の予合金鋼粉を仕上げ解碎の時点で粒度を100～250 μm の粗粒を0～25%、10～44 μm の微粒を18%含むように調節した粉末を作製した。

実施例1～4と同様な方法で成形、焼結し、加圧処理を施した焼結体の閉気孔率と加圧処理後の密度を測定した結果を第4表に示す。

第 4 表

	組成			開気孔率 (%)	加圧焼結後の密度比 (%)
	W量 (%)	100～250 μm粒子 (%)	10～44 μm粒子 (%)		
実施例11	10.0	5	18	95	99.8
〃 12	10.0	12	18	95	99.8
比較例 8	10.0	0	18	46	96.2
〃 9	10.0	25	18	38	95.2

粗粒の粒度構成を5%、12%とした実施例11、12は閉気孔率95%以上の加圧焼結に有効な閉気孔率が達成された。しかし、比較例8は粗粒が全くないため、予合金鋼粉では圧粉密度が上らず、その結果、気孔の閉塞化が46%と加圧焼結には極めて不利な焼結体となった。

比較例9は粗粒が25%と非常に多いため、成形時に粗粒間に存在した大きな空隙が焼結後でも収縮しきれずに存

在する。従って、閉気孔率は38%と低く、加圧焼結後の密度も上昇しないという結果になった。

(実施例13)

水アトマイズ法によってMoおよびWを第5表に示すような合金量になるように鋼粉を作製し、実施例1～4と同様な条件で還元し、粒度調節した粉末を作製した。

これらの粉末を用いて実施例1～4と同様な方法で成形、焼結後、焼結体の閉気孔率を求めた。

次に、加圧処理を行ない、加圧焼結後の密度を測定し、これらの結果を第5表に示す。

第 5 表

	組成			開気孔率 (%)	加圧焼結後の密度比 (%)
	合金量(%)		100～250 μm粒子 (%)		
	Mo	W	10～44 μm粒子 (%)		
実施例13	3.3	6.0	12	18	99.6
比較例10	0.5	0.3	12	18	45
比較例11	22.7	1.5	12	18	43

第5表から明らかなように、実施例13は十分な α 相が形成され、緻密化が進み、気孔の閉塞が容易に進んだ。その結果、気孔の90%が閉塞化し、加圧処理後99%以上の高焼結密度が得られた。

比較例10は合金添加量が少なかったため、 α 相の形成が不十分で焼結が進まず、閉気孔率が45%と低く、従って、加圧焼結体の密度も95%で気孔が残留した。

比較例11は合金添加量が多いために、鋼粉の圧縮性が劣り、圧粉密度が低く、焼結後も密度上昇はみられなかった。その結果、閉気孔率43%でまだ外部と通じる開気孔が残留するため、加圧処理による気孔消滅の十分な効果が得られなかった。

上述のように、本発明鋼粉を用いた焼結材は特に気孔の閉塞が容易に進み、加圧処理によって99%以上の高密度焼結体が製造可能である。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明は、重量%でMo:1.5～20%またはW:3.0～20%のうち少なくとも1種以上を含み、とくに、MoならびにWを併せて含む場所は、

$$1.5 < \text{Mo} + \text{W} < 20\%$$

の条件を満足し、残部がFeおよび不可避的不純物とからなるとともに、粉末の粒径が全て250 μm 以下であつて、その中で10～44 μm の粒子を15%以上、100～250 μm の粒子を5～20%含有させる。

したがって、本発明鋼粉を用いると、Mo、Wなどが含まれ、適正径の粒子が配合されているために、粉末成形体を容器に入れることなしに、HIP処理によって、加圧焼結を行なうと、高密度焼結体を得ることができ、微細な

粉末粒子のみを用いなくとも、機械的性質が向上した焼
結体が得られる。